STUDIEN
ÜBER DIE
ELEKTRISCHEN ERSCHEINUNGEN
BEI DER
PHOSPHOROXYDATION.

HABILITATIONSSCHRIFT

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON

DR. F. HARMS.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1904.

STUDIEN

ÜBER DIE

ELEKTRISCHEN ERSCHEINUNGEN

BEI DER

PHOSPHOROXYDATION.

HABILITATIONSSCHRIFT

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON

DR. F. HARMS.

ACAD. LEOP. NAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1904.

SEINEN VEREHRTEN LEHRERN

HERREN

PROF. DR. J. ELSTER UND PROF. DR. H. GEITEL

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Einleitung.

Die Erscheinung, die im folgenden näher untersucht werden soll, ist folgende: Bringt man ein Stück Phosphor in die Nähe eines geladenen Elektroskops, so sieht man, dass das Elektroskop allmählich entladen wird. Diese Tatsache wurde von Matteucci entdeckt, später von verschiedenen Seiten bestätigt. Näher untersucht wurde sie zunächst von J. Elster und H. Geitel[1]); diese fanden, dass eine positive Ladung ebenso schnell entladen wurde, wie eine negative, dass die bei dem chemischen Prozess entstehenden Nebel keinen wesentlichen Anteil an der Leitfähigkeit hatten, und dass die Leitfähigkeit eng mit der Oxydation des Phosphors verknüpft sei, insofern mit dem Aufhören der Oxydation auch die Leitfähigkeit verschwand. Sie fassen ihre Beobachtungen zusammen in dem Satz: Luft erweist sich als Leiter der Elektrizität nach Art der Flammengase, während sie durch Berührung mit feuchtem Phosphor ozonisiert wird.

Etwa 10 Jahre später hat C. Barus[2]) eine grosse Reihe von Experimenten über die „Emanation" des Phospors angestellt. Barus hat auf die Erscheinungen bei der Phosphoroxydation die inzwischen weiter entwickelte Ionentheorie angewandt. Seine Versuche zeigen, dass die Vorgänge sehr kompliziert sein müssen; zu einfachen, plausibeln Resultaten ist er nicht gelangt. Später hat G. C. Schmidt[3]), wohl veranlasst durch die Barusschen Arbeiten, auf Grund eigener Versuche die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Oxydation des

---

1) Wied. Ann. **39**, 324, 1890.

2) Zusammengefasst in: Experiments with ionized air. Smithonian contributions (1309). Washington 1901.

3) Phys. Z. **3**, 475—481. 1902, **4**, 293, 1903. Ann. Phys. **10**, 704, 1903.

Phosphors keine Ionen oder Elektronen entstehen, sondern dass die durch die Phosphoroxydation hervorgerufene Leitfähigkeit eine nur scheinbare sei, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen nebelförmigen Oxydationsprodukte herrühre. Auf Grund meiner Beobachtungen[1]) konnte ich diese Ansicht nicht für richtig halten, da ich in den wesentlichen Punkten zu Resultaten gelangte, die mit den Schmidtschen nicht in Einklang zu bringen waren. Seitdem sind auch von anderer Seite[2]) Beobachtungen mitgeteilt worden, die die Schmidtsche Hypothese sehr unwahrscheinlich machen. Die folgenden Zeilen enthalten den exakteren Nachweis, dass bei der Phosphoroxydation wirklich Ionen entstehen, und den Versuch, die Konstanten dieser Ionen zu bestimmen.

Dabei denke ich mir, entsprechend der allgemein herrschenden Auffassung, den Begriff des Ions wesentlich durch seine konstante Ladung definiert, eine Ladung, die unabhängig ist von dem Potential von Elektroden, in deren Bereich sich das elektrische Teilchen etwa befindet. Im übrigen kann das Ion aus einem Atom, Atom-Komplexen, Molekülen oder Molekülkomplexen bestehen. Das ist der Unterschied gegenüber der Schmidtschen Hypothese, die annimmt, dass die Ladung der die Elektrizität übertragenden Teilchen erst durch Berührung mit einer Elektrode entsteht, und deshalb dem Potential dieser Elektrode proportional sein muss.

Methoden und Apparate.

Die Schwierigkeiten, die bei der Untersuchung sich bemerkbar machten, waren vor allem 1. die Unregelmässigkeit der Erscheinungen, und 2. das Auftreten von Isolationsfehlern, die die Resultate völlig entstellen konnten. Die Unregelmässigkeiten konnten ziemlich leicht vermieden werden durch Verwendung unter Kaliumbichromatlösung geschmolzenen gut gereinigten Phosphors. Unter ausgekochtem Wasser im Dunkeln aufbewahrt blieb dieser Phosphor lange brauchbar. Käuflicher Phosphor ist völlig unbrauchbar. Der Phosphor wurde verwendet entweder in Form von kleinen

---

1) Phys. Z. 4 111, 436.

2) J. Elster und H. Geitel, Phys. Z. 4, 457. A. Gockel ib. 4, 602. E. Bloch C. R. 135, 1324. 1902. 137, 1040—1042, 1903.

Zylindern, die an einem gleichdicken Messingstab befestigt wurden, oder bei den Versuchen, die sich auf die Eigenschaften eines über Phosphor geleiteten Luftstromes bezogen, in Form von Hohlzylindern, die der Luftstrom passieren musste. Diese wurden hergestellt, indem ein Glasrohr mit Phosphor beschickt, und durch Schmelzen im Wasserstoffstrom die Glaswandung mit einer gleichmässigen Schicht von Phosphor überzogen wurde.

Nachdem der Phosphor in den Messapparat eingeführt war, wurde er der Wirkung des Lichts durch Umwickeln mit undurchsichtigen Hüllen entzogen. So war es möglich die Erscheinungen längere Zeit fast ganz konstant zu erhalten. Die Isolationsschwierigkeiten wurden durch Verwendung von Schellackkittungen vermieden. Da Schellack sehr wenig hygroskopisch ist, so behalten Schellackoberflächen auch in feuchten Gasen ihr gutes Isolationsvermögen. Dagegen haben Schellackkittungen den Übelstand, dass sie nur schwierig und auch dann nur für kurze Zeit luftdicht gemacht werden können. Da die Versuche ganz vorzügliches Isolationsvermögen und absolut gasdichten Abschluss erforderten, so habe ich schliesslich, wo es sich nicht vermeiden liess, die Dichtungen mit Siegellack bewerkstelligt und die sehr hygroskopische Siegellackoberfläche durch eine Schellackschicht geschützt (Fig. 1).

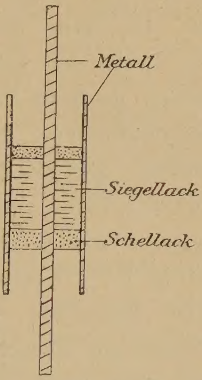


Fig. 1.

So hergestellte Isolationen blieben monatelang dicht und isoierend, selbst wenn sie täglich stundenlang mit feuchter, von Phosphornebeln erfüllter Luft in Berührung waren. Die Isolationswiderstände waren sicher > 10^{11} Ohm. Die durch Isolationsfehler bewirkten Elektrizitätsverluste waren höchstens von der Grössenordnung der durch die Leitfähigkeit der gewöhnlichen Luft bewirkten, also für die hier untersuchten Vorgänge zu vernachlässigen. Alle mit dem Messquadranten des Elektrometers in Verbindung stehenden Teile waren durch geerdete Schutzringe nach dem Rutherfordschen Prinzip gegen fremde Elektrizitätsmengen

geschützt. Aus Undichtigkeiten oder mangelhafter Isolation entstammende Fehler sind bei den Versuchen ausgeschlossen.

Zur Messung der bei diesen Untersuchungen in Betracht kommenden meistens sehr geringen Stromstärken benutzte ich ein sehr gut isolierendes Quadrantenelektrometer. Fliesst zwischen einer auf hohes Potential geladenen Elektrode und einer mit dem Elektrometer verbundenen ein Strom i, so misst man ihn bekanntlich durch die Zunahme des Elektrometerpotentials:

$$i = C \frac{dV}{dt}$$

Diese Methode setzt die Kenntnis der Kapazität C des Elektrometers mit allen Zuleitungen etc. voraus, die schwer zu messen ist. Ich habe mich deshalb mit Vorteil einer Methode bedient, die direkt den Elektrometerausschlag nach Elektrizitätsmengen zu eichen gestattet[1]). Das war hier besonders vorteilhaft, da die Empfindlichkeit des Elektrometers sehr häufig geändert werden musste; dies geschah immer durch Kondensatoren, die dem Elektrometer parallel geschaltet werden. Die Kapazität des Elektrometersystems war je nach der gewünschten Empfindlichkeit 0.0001 bis 1.0 M. F.[2]). Kleine Kapazitäten kann man sich für solche Zwecke leicht herstellen, indem man dickere Metallplatten von geeigneter Grösse mit Zwischenlagen von Glimmerblättern, die in siedendem Paraffin ausgekocht sind, zusammenpresst. So hergestellte Kondensatoren isolieren exakt, ihre Kapazität braucht man bei der angewandten Eichmethode des Elektrometers nicht zu kennen. Es wurde stets der in 1 mm erfolgende Ausschlag beobachtet.

I. Nachweis von Ionen in Phosphorluft.

Ich hatte schon früher[3]) beobachtet, dass die Stromstärke in einem mit Phosphorluft gefüllten, aus zwei koaxialen Zylindern bestehendem Gefäss nur für kleine Potentialdifferenzen der angelegten elektromotorischen Kraft proportional zunimmt, dass dagegen

---

1) Beschrieben Phys. Z. **5**, 47—50. 1904.

2) Es entsprach dann 1 mm Elektrometerausschlag circa 10^{-13} bis 10^{-9} Coul.

3) Phys. Z. **4**, 436. 1903.

für höhere Potentiale die Stromstärke langsamer ansteigt, als die elektromotorische Kraft. Die Fig. 5 veranschaulicht diese Abhängigkeit. Ich suchte die Form der Kurve durch die Annahme zu erklären, dass in der Phosphorluft zwei Arten von Ionen vorhanden seien; einmal „freie“ Ionen mit grosser Beweglichkeit, — diese sollten die der Kurve 1 entsprechende Elektrizitätsmenge übertragen — und zweitens mit Nebelteilchen belastete Ionen, — diese sollten der Kurve 2 entsprechen. Die Superposition von 1 und 2 gibt die beobachtete Kurve.

Das Fehlen eines Sättigungsstromes, wie er in ionisierten Gasen sonst auftritt, wurde von G. C. Schmidt[1]) mit Recht als ein Grund gegen die Annahme angeführt, dass die Leitfähigkeit der Phosphorluft auf der Anwesenheit von Ionen beruhen solle. Sättigungsstrom tritt in Gasen dann ein, wenn alle etwa in 1 Sek. entstandenen Jonen durch das elektrische Feld zur Abscheidung gebracht werden können. Man kann also einen Sättigungsstrom nur beobachten, wenn die Geschwindigkeit der Jonenbildung mit der Geschwindigkeit ihrer Abscheidung vergleichbar ist.

Die Tatsache, dass bei den Versuchen mit Phosphorluft ein Sättigungsstrom nicht beobachtet werden konnte, lässt sich also entweder durch eine sehr grosse Geschwindigkeit der Ionen bildenden Reaktion erklären, oder durch eine sehr geringe Beweglichkeit der gebildeten Ionen. Die erste Annahme ist wenig wahrscheinlich, da die Phosphoroxydation, die zum wenigsten indirekt den Ionen bildenden Vorgang auslöst, eine verhältnismässig langsam verlaufende chemische Reaktion ist. Die zweite hat einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit. Je grösser die Beweglichkeiten sind, desto früher, d. h. bei desto niedrigeren Feldstärken, muss cet. par. ein Sättigungsstrom beobachtet werden können. Nun sind nach den bisherigen Beobachtungen die Beweglichkeiten von Gasionen innerhalb weiter Grenzen dem Gasdruck umgekehrt proportional. Erniedrigung des Gasdruckes ist also ein bequemes Mittel, die Beweglichkeiten zu vergrössern. Die Leitfähigkeit des Gases wurde in einem zylindrischen Glasgefäss untersucht, dessen

---

[1]) Ann. Phys. **10**, 704. 1903.

Innenwand mit einem Drahtnetzzylinder ausgekleidet war; durch einen eingeschmolzenen Pt-draht konnte dieses zu verschiedenen Potentialen geladen werden. Ein dicker Messingdraht in der Axe des Gefässes diente als zweite Elektrode. Dieser Draht war durch einen mit zur Erde abgeleitetem Schutzring versehenen Stopfen aus Siegellack mit Schellacküberzug luftdicht und gut isoliert nach aussen geführt und mit einem Quadrantenpaar des Elektrometers verbunden. An der inneren Elektrode wurde ein Phosphorzylinder vom Radius der Elektrode selbst befestigt. Mit dem Gefäss war ein Manometer verbunden. Bei Füllung mit Luft von Atmosphärendruck wurde die Abhängigkeit der Stromstärke von der an der äusseren Elektrode liegenden Spannung durch eine Kurve vom Charakter der in Fig. 5 dargestellten gegeben. Zur Füllung wurde mittels $CaCl_2$ getrocknete Luft oder Sauerstoff benutzt. Mit Phosphorpentoxyd scharf getrockneter Sauerstoff konnte leider zu den Versuchen nicht verwendet werden, so interessant auch gerade die Untersuchung der Rolle des Wasserdampfes bei der Reaktion gewesen wäre, da sich bei Zuführung von stark getrocknetem Sauerstoff, selbst in ganz langsamem Strome, stets der Phosphor entzündete, wodurch jedesmal der Apparat zerstört wurde. Bei

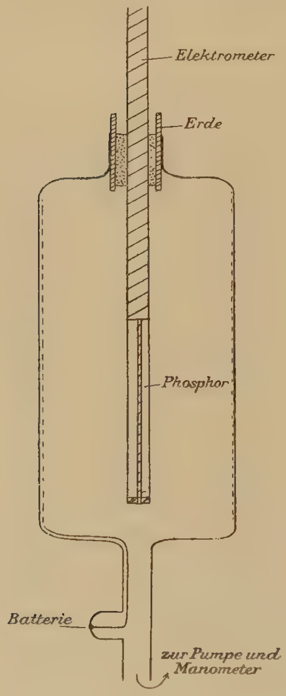


Fig. 2.

genügender Druckverminderung zeigte sich nun in der Tat die Stromkurve in der typischen Form, wie sie sonst in leitenden Gasen beobachtet wird. Folgende Tabelle mag dies veranschaulichen.

Gasdruck p = 29 mm, 1 mm pro Min. = 1.4 × 10—12 Amp.

V	1	2	6	10	20	30	40	50	60	80	160	240	400	560	Volt
J	10	18	43	65	107	122	130	132	136	137	140	139	141	140	$\frac{Sk.t}{min}$

Die Zahlen sind in Fig. 6 in Kurvenform dargestellt. Dort sind noch zwei andere bei 15 mm bezw. 70 mm Druck beobachtete Kurven eingetragen. (Die Absolutwerte sind nicht direkt vergleichbar). Die Ordinaten geben die Elektrometerausschläge in 1 Min., die Abszissen die Potentialdifferenz der beiden Elektroden in Volt. Die Kurven zeigen deutlich, dass bei einer Potentialdifferenz von etwa 100 Volt die Sättigungsstromstärke bis auf geringe Bruchteile erreicht ist. Nach der oben angeführten Anschauung, dass zwei verschiedene Arten von Jonen existieren, muss man den hier beobachteten Sättigungsstrom als den von den trägeren Jonen unterhaltenen ansprechen. Der Einfluss der leichter beweglichen Jonen ist an der Kurve nicht zu erkennen. Für diese müsste der Sättigungsstrom schon bei einer Potentialdifferenz von etwa < 5 Volt erreicht sein; in dem Gebiet sind aber die Messungen nicht mehr genau genug, um kleinere Unregelmässigkeiten erkennen zu lassen. Die Existenz des Sättigungsstromes, der durch die obigen Versuche sicher nachgewiesen ist, ist der schärfste Beweis dafür, dass der Elektrizitätstransport in Phosphorluft durch Jonen vermittelt wird. Allerdings würde ja auch die Annahme, dass der Elektrizitätstransport durch Ladung der festen leitenden Oxydationsprodukte erfolgen soll, die in der Art des Korkkugeltanzes zwischen den beiden Elektroden hin- und hergewirbelt werden, zu dem Schlusse führen können, dass die Anzahl der an der Leitung beteiligten Teilchen schliesslich konstant wird. Dies würde z. B. geschehen können, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit durch Absorption an den Elektroden oder durch Diffusion aus dem Felde verschwindenden Nebelteilchen gleich der in der Zeiteinheit neu gebildeten ist. Aber wenn die Zahl der Teilchen konstant ist, so müsste die jedem Teilchen durch Berührung mit der Elektrode mitgeteilte Elektrizitätsmenge dem Potential der Elektrode proportional anwachsen; ausserdem müsste die Geschwindigkeit jedes Teilchens, die unter der Voraussetzung grosser Reibung der Ladung des Teilchens und der Feldstärke proportional ist, mit dem Quadrat des Elektrodenpotentials wachsen, so dass man erwarten könnte, dass die Stromstärke der dritten Potenz der elektromotorischen Kraft proportional sei. Eine solche Abhängigkeit ist nach den

Resultaten aller mit Phosphorluft angestellten Versuche jedenfalls nicht vorhanden. Ich komme damit zu dem Schluss, dass die Leitfähigkeit der Phosphorluft auf der Existenz von Jonen beruht, die sich von den durch Röntgen-Becquerel- und ultravioletten Strahlen erzeugten nur dadurch unterscheiden, dass sie eine viel geringere Beweglichkeit besitzen. Ich habe nun versucht die Jonenkonstanten zu bestimmen.

Die üblichen Messmethoden, die für solche Zwecke meistens im Cavendish Laboratorium zu Cambridge von J. J. Thomson[1]) und seinen Schülern ausgearbeitet sind, mussten wegen der kleinen Beweglichkeiten der hier betrachteten Ionen passend abgeändert werden. Da ausserdem bei vermindertem Druck beobachtet werden musste, so wurde die Versuchsanordnung etwas kompliziert.

II. Messung der Molisierungsgeschwindigkeit.

Verhältnismässig einfach liess sich die Bestimmung der Molisierungsgeschwindigkeit ausführen.

In einem künstlich ionisierten Gase, das Ionen in der Konzentration α enthält, lässt sich nach Aufhören der ionisierenden Wirkung die Abnahme der Ionenkonzentration mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnen nach der Formel:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \alpha^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

[k_2 ist bei konstanter Temperatur konstant; da aber die Molisierung mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden ist, so ist k_2 nicht unabhängig vom Druck, sondern dem Druck proportional. Wir wollen deshalb schreiben

$$k_2 = \frac{k_0}{p_0} p \quad] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Die Integration der Gleichung (1) gibt:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} + k_2 t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

wo α_0 den Wert von α zur Zeit $t = o$ bezeichnet.

Durch Beobachtung von α α_0 t lässt sich also k_2 bestimmen.

---

[1]) J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. Cambridge University press 1903.

In einem Metallrohr befinden sich zwei der Axe parallele gleiche Zylinder, die mit Hilfe von luftdicht eingekitteten, gut isolierten Trägern (T Fig. 3) an das Elektrometer angeschlossen werden können. Wird das äussere Metallrohr mit dem nicht geerdeten Pol einer Batterie verbunden, so zeigt das Elektrometer einen Strom an, wenn durch die Röhre ein Strom ionisierter Luft geleitet wird. Erhöht man die Spannung der Batterie, so wächst die Stromstärke um allmählich einen Grenzwert zu erreichen, der bei weiterer Erhöhung der Spannung nicht überschritten wird. Ist diese Grenzstromstärke erreicht, so werden alle Ionen, welche

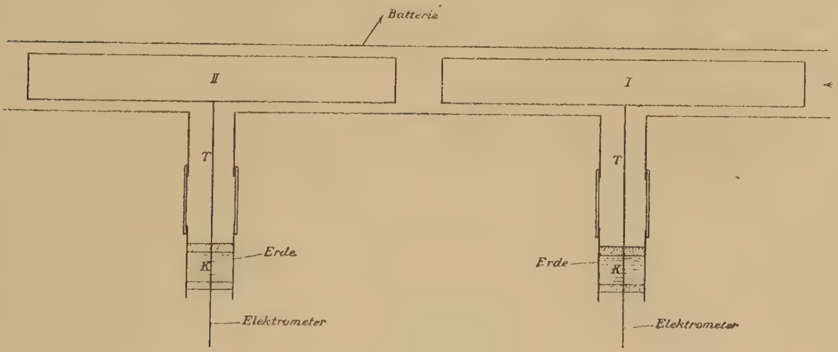


Fig. 3.

durch den Luftstrom in das Röhrensystem hineingeblasen werden, durch den zwischen den beiden Elektroden übergehenden Strom abgeschieden. Ist α die Konzentration, ε die Ladung der Ionen, v das in 1 sec. in das Röhrensystem eintretende Gasvolumen in ccm, so ist die Grenzstromstärke:

$$J_\infty = \alpha \varepsilon v \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Die Messung der Grenzstromstärke bietet also ein Mittel, um die Konzentrationen zu bestimmen. Bezeichnet α_1 bezw. α_2 die Konzentration beim Eintritt in den Kondensator I bezw. II, T die Zeit, die der Luftstrom braucht, um vom Eingang von I bis zum Eingang von II zu gelangen, so ist

$$\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1} = k_2 T \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

oder, wenn man für α_1 und α_2 die der Messung zugänglichen Grenzstromstärken setzt,

$$\left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1}\right) \varepsilon v = k_2 T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die beiden inneren Elektroden hatten einen Abstand von nur wenigen mm; bezeichnet man deshalb mit C die Luftgeschwindigkeit, mit L die Länge eines Kondensators, mit q seinen freien Querschnitt, so ist

$$T = \frac{L}{C} = \frac{Lq}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

dann wird:

$$\frac{k_2}{\varepsilon} = \left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1}\right) \frac{v^2}{Lq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die ganze Versuchsanordnung ist in Fig. 4 skizziert.

Durch eine kräftige Wasserstrahlpumpe wird das etwa 3 l haltende Gefäss G evakuiert. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetsch-

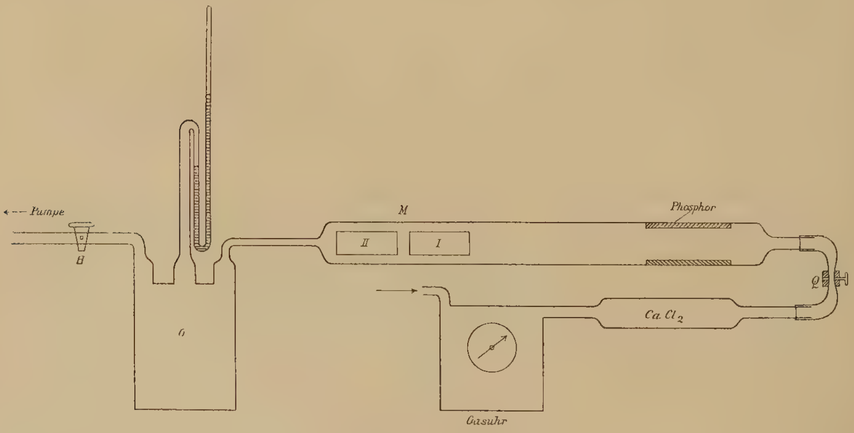


Fig. 4.

hahnes Q kann man ein beliebig kleines Luftquantum eintreten lassen, das den ganzen Apparat bei dem an einem mit G verbundenen Manometer abgelesenen Druck durchströmt. Es bildet sich dann sehr bald ein Gleichgewichtszustand heraus, bei dem die Pumpe soviel Gas fortschafft, wie durch die feine vom Quetsch-

hahn freigelassene Öffnung entströmt. Die Luft passiert zunächst eine geeichte Gasuhr, dann zum oberflächlichen Trocknen[1]) ein mit $CaCl_2$ gefülltes Gefäss und tritt durch die mittelst des Quetschhahnes regulierbare feine Öffnung in eine Röhre, deren Innenwand mit einer Phosphorschicht überzogen ist. Das den Phosphor enthaltende Glasrohr war vollständig mit Stanniol umkleidet und mit dem äusseren Rohr des eigentlichen Messgefässes metallisch verbunden. Auch die Oberfläche des Phosphors selbst wurde mittelst eines durch die Röhrenwand geschmolzenen Pt-Drahtes auf dem gleichen Potential gehalten. Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit diente die Gasuhr, die $^1/_{100}$ l noch zu schätzen gestattete; das an ihr abgelesene Volumen wurde auf den in G herrschenden Druck reduziert. Für sehr geringe Strömungsgeschwindigkeiten bei niedrigem Druck war eine andere Methode bequemer. Es wurde der zur Pumpe führende Hahn H abgesperrt und die zeitliche Druckzunahme im Gefäss G beobachtet. Aus dem gemessenen Volumen des Apparates lässt sich dann leicht die pro sec. einströmende Luftmenge berechnen. In den Fällen, wo beide Methoden gleichzeitig angewandt wurden, gaben sie etwa auf 5 % übereinstimmende Resultate. Ein Nachteil der Methode ist, dass man nur gleichzeitig Druck und Strömungsgeschwindigkeit ändern kann. Eine getrennte Änderung der beiden Grössen wäre durch andere Anordnungen vielleicht zu erreichen gewesen, doch wurde darauf verzichtet, weil die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors schon durch jede der beiden Grössen geändert wird; bei konstanter Ionisierung also doch nicht hätte beobachtet werden können.

Die Beobachtungen wurden erst begonnen, nachdem der Druck in G längere Zeit konstant geblieben war. Dann wurde an die äussere Elektrode der Messgefässe eine zur Erzeugung des Grenzstroms genügende Spannung angelegt und die Stromstärke abwechselnd in den beiden Messapparaten gemessen. War die innere Elektrode von II mit dem Elektrometer verbunden, so war die von I mit der äusseren Elektrode verbunden und umgekehrt. Durch

---

[1]) Trocknen mit P_2O_5 war aus dem oben angeführten Grunde nicht möglich.

besondere Versuche überzeugte ich mich davon, dass eine die Resultate störende Rückstandsbildung an den Kittungsstellen K K nicht auftrat.

Zur Illustration der Art der Beobachtung mag folgende Versuchsreihe dienen:

$p = 57.5 \qquad v = 38.8 \frac{\text{ccm}}{\text{sec}}$ bei 57.5 mm Druck; $\qquad C = 65.8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$

C ist die Strömungsgeschwindigkeit im Kondensator, aus v berechnet mit Hilfe der gemessenen Radien der beiden Elektroden $r_1 = 0.70$ cm $\qquad r_2 = 0.55$ cm $\qquad V_0 = 560$ Volt.

Elektrometerempfindlichkeit 1 mm = 0.37 e. st. E.

Kondensator	Elektrometerstellung nach 0″		15″		30″		45″		60″	Ausschlag pro 1 Min.	Stromstärke
II	497		482		466		451		435	62	0.382
Diff. f. 15″		15		16		15		16			
I	495		478		460		442		425	70	0.432
		17		18		18		17			
II	494		478		462		446		431	63	0.388
		16		16		16		15			
I	492		474		457		440		423	69	0.426
		18		17		17		17			
II	489		474		458		442		427	62	0.382
		15		16		16		15			
I	489		472		454		437		420	69	0.426
		17		18		17		17			
II	493		478		461		446		431	62	0.382
		15		17		15		15			

Multiplikation der Ausschläge pro Minute mit $\frac{0.37}{60}$ giebt die Stromstärke in e. st.-Einh. Die Mittelwerte sind

$J_1 = 0.428$ e. st.-E. $\qquad J_2 = 0.384$ e. st.-E.

Aus den angegebenen Beobachtungsdaten berechnet sich

$$\frac{k_2}{\varepsilon} = \left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1}\right)\frac{v^2}{Lq} = \left(\frac{1}{0.384} - \frac{1}{0.428}\right)\frac{38.8^2}{6.26 \cdot 0.59} = 106.$$

In ähnlicher Weise bei anderem Druck und anderer Geschwindigkeit angestellte Versuche ergaben Resultate, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

p	C	J_1 e. st. E.	J_2 e. st. E.	$\frac{k_2}{\varepsilon}$	$\frac{k_0}{\varepsilon} = \frac{k_2}{\varepsilon} \frac{760}{p}$	
31.0	20.2	0.125	0.106	56	1370	Mittel 1390
31.5	22.9	0.129	0.113	54.5	1310	
57.0	75.6	0.345	0.321	118	1580	
57.5	65.8	0.428	0.384	106	1400	
74	89.5	0.466	0.432	128	1310	

Die Werte $\frac{k_2}{\varepsilon}$ zeigen, dass die Molisierungsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt. Die genügende Konstanz der Werte $\frac{k_0}{\varepsilon}$ beweist, dass die Molisierungsgeschwindigkeit innerhalb der Beobachtungsfehler dem Druck proportional ist, wie es die Theorie verlangt. Townsend[1]) und Mc. Clung[2]) haben in verschiedenen Gasen die Molisierungsgeschwindigkeit der Jonen gemessen, die durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden. Sie finden für $\frac{k_0}{\varepsilon}$ Werte zwischen 2900 bis 3500 je nach der Natur der Gase. Dass bei den Ionen der Phosphorluft die Molisierungsgeschwindigkeit kleiner ist, wird daran liegen, dass diese Ionen wenigstens teilweise sehr unbeweglich sind; infolgedessen werden cet. par. weniger Zusummenstösse zwischen ihnen erfolgen. Geringe Molisierungsgeschwindigkeit ist auch schon bei Flammengasen beobachtet worden, die in ihrem Verhalten überhaupt grosse Ähnlichkeit mit Phosphorluft zeigen. Schon Giese fand, dass Flammengase ihre Leitfähigkeit sehr lange beibehalten. Dasselbe hat Mc. Clel-

1) Phil. Trans. A. **193**, 129. 1900. } J. J. Thomson, electr. thr. gases. p. 19.
2) Phil. Mag. (6) **3**, 283. 1902. }

land[1]) beobachtet. Weitere Analogien im Verhalten von Flammengasen und Phosphorluft zeigten sich bei der Untersuchung der Ionenbeweglichkeiten.

III. Messung der Ionenbeweglichkeiten.

Bei den Vorversuchen, die zur Bestimmung der Beweglichkeiten angestellt wurden, zeigte sich zunächst das bemerkenswerte Resultat, dass die Beweglichkeiten für die positiven und negativen Ionen sehr nahe gleich sein müssen. Für gleiche Potentialdifferenzen war die Stromstärke für beide Stromrichtungen, so genau die Versuche zu machen waren, gleich; auch die Kurven, die die Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft darstellen, waren identisch. Trotzdem scheint das negative Ion doch eine allerdings nur sehr wenig ($< 1\,\%$) grössere Beweglichkeit zu besitzen, oder es scheint wenigstens in Phosphorluft eine Ionenart vorzukommen, bei der das negative Ion eine grössere Beweglichkeit besitzt. Dafür sprechen folgende Versuche, die allerdings nur mit sehr empfindlichen Versuchsanordnungen und bei vorzüglicher Isolation beobachtbar sind. Bei niedrigem Druck (ca. 10 mm) lädt sich eine mit Phosphor bedeckte Elektrode positiv gegen eine blanke Elektrode, solange im Gasraum noch Sauerstoff vorhanden ist, der die Phosphoroxydation unterhalten kann. Die positive Ladung entsteht dadurch, dass von den negativen Ionen einige schneller hinwegdiffundieren können, als positive. Die Potendialdifferenz zweier solcher Elektroden betrug einige Zehntel Volt; die gelieferten Elektrizitätsmengen waren aber so gering, dass das Elektrometer, um sich zu diesem Potential aufzuladen, 10—20 Min. brauchte (bei einer Kapazität von etwa 100 cm). Der schliessliche Wert der Potentialdifferenz der Elektrometerquadranten war unabhängig von etwa dem Elektrometer noch parallel geschalteten Kapazitäten; nur wurde dann natürlich der Endwert erst nach sehr viel längerer Zeit erreicht. Eine zweite Beobachtung, die dafür spricht, dass negative Ionen mit etwas grösseren Geschwindigkeiten in Phosphorluft vorhanden sind,

[1]) Phil. Mag. (5) **46**, 29. 1898.

ist folgende. Saugt man einen Strom von Phosphorluft durch einen Röhrenkondensator, etwa wie er S. 13 beschrieben ist, so beobachtet man mit sehr grossen Empfindlichkeiten bei Ableitung der äusseren Elektrode eine sehr schwache, allmählich bis zu einem Grenzwert wachsende, negative Ladung der mit dem Elektrometer verbundenen inneren Elektrode. Bekanntlich beobachtet man dies auch in allen ionisierten Gasen, wo ja die Beweglichkeiten der negativen Ionen stets wesentlich grösser sind, als die der positiven.

Zur Messung der Ionenbeweglichkeiten benutzte ich die Methode der mechanischen Ablenkung; bläst man ein ionisiertes Gas durch einen Röhrenkondensator von der Art des S. 13 beschriebenen, so wächst mit wachsendem Potential der äusseren Elektrode die durch den Kondensator fliessende Stromstärke, zunächst dem Potential proportional, später langsamer, um sich allmählich einem Grenzwert zu nähern. Die einfache Theorie lässt diese Stromkurve allerdings nicht voraussehen.

Der innere Zylinder sei zur Erde abgeleitet, der äussere zum Potential V_0 geladen, das ionisierte Gas ströme axial durch den Zwischenraum der beiden Zylinder mit der Geschwindigkeit C; dann ist die von einem positiven Ion in radialer Richtung in der Zeit dt zurückgelegte Strecke:

$$- dr = + \frac{dV}{dr} u\, dt$$

wo u die Beweglichkeit des Ions ist. Sieht man zunächst vom Auftreten räumlicher Ladungen (Polarisationsschichten) an den Elektroden ab, so ist:

$$r \frac{dV}{dr} = - \frac{V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}$$

wenn r_1 den äusseren, r_2 den inneren Radius des Kondensators bezeichnet. Demnach wird

$$r\, dr = - \frac{V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}} u\, dt$$

oder

$$r^2 = - \frac{2 V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}} u\, t + r_0^2$$

L sei die Länge des Kondensators, dann ist $T = \frac{L}{C}$ die Zeit, die ein Ion zum Zurücklegen dieser Strecke in axialer Richtung

braucht. Das Ion wird im Kondensator abgeschieden, wenn es in dieser Zeit an die innere Elektrode gelangt; dann ist also:

$$r_2^2 = \frac{2\,V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, u\, T + r_0^2$$

oder

$$r_0^2 - r_2^2 = \frac{2\,V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, u\, T$$

r_0 bezeichnet den Ort des Ions zur Zeit $t = o$.

Das heisst: alle positiven Ionen, die sich in der Schicht zwischen r_0 und r_2 befinden, werden beim Durchlaufen des Kondensators auf der inneren Elektrode abgeschieden. Beim Eintritt in den Kondensator hatten die Ionen die Konzentration α, es traten also in der Zeit T $(r_1^2 - r_2^2)\,\pi\, C\, T\, \alpha$ Ionen in den Kondensator ein; abgeschieden wurden: $(r_0^2 - r_2^2)\,\pi\, C\, T\, \alpha$, also in der Zeiteinheit:

$$(r_0^2 - r_2^2)\,\pi\, C\, \alpha = \frac{2\,V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, u\, T\, \pi\, C\, \alpha = \frac{2\,V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, u\, \pi\, \alpha\, L$$

Diese Ionen erzeugen einen Strom:

$$I = \frac{2\,V_0\, u\, \pi\, \alpha\, L}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, \varepsilon$$

wo ε die Ladung eines Ions ist.

Aus dieser Formel folgt zunächst, dass die Stromstärke unabhängig ist von der Geschwindigkeit, mit der das Gas durchgesaugt wird[1]). Ausserdem sollte die Stromstärke linear mit wachsendem Potential zunehmen, bis alle in den Kondensator gelangenden Ionen auch abgeschieden werden; das sollte geschehen bei einem Potential V_0', das definiert ist durch die Gleichung:

$$\frac{2 V_0' u \pi \alpha \varepsilon L}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}} = \varepsilon\, \alpha\, v \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Daraus kann man u berechnen als:

$$u = \frac{v \ln {}^{r_1}/_{r_2}}{2\, V_0'\, \pi\, L} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Nach dieser Formel sind Ionenbeweglichkeiten von J. J. Thomson[2]) und E. Rutherford[3]) gemessen. Die Formel kann nicht exakt gültig sein; denn bei ihrer Ableitung wird sowohl die Diffusion,

[1]) Vergl. E. Riecke, Gött. Nachr. 1903, Heft 1.

[2]) [3]) J. J. Thomson, l. c. 42 ff.

wie auch die Molisierung der Ionen vernachlässigt; doch wird der Einfluss dieser Fehlerquellen gering werden, wenn man V_0 möglichst gross macht.

Eine Beobachtungsreihe soll hier angeführt werden:

Es war $p = 31{,}5$ mm $v = 13{,}5 \frac{ccm}{sec.}$ bei 31,5 mm Druck

$$C = 22{,}9 \frac{cm}{sec}$$

Elektrometerempfindlichkeit 1 mm = 0,100 e. st. Einh.

Potentialdifferenz Volt	Ausschlag pro Min. Sk. t.	Stromstärke e. st. Einh.	$\frac{J}{J_\infty}$	x	$\frac{x}{V_0}$
0	1	—	—	—	—
2	28	—	0.35	3.0	1.50
5	47	—	0.59	6.7	1.34
10	58	—	0.73	9.8	0.90
20	70	—	0.88	16.3	0.815
40	76.5	—	0 96	23	0.575
70	78.5	—	0.98	—	—
560	80	0.133	1.00	—	—

Die diesen Zahlen entsprechende Kurve ist in Fig. 7 gegeben [1]). Legt man im 0-Punkte die Tangente an die Kurve, so schneidet diese die Ordinate 1 im Punkte 4 Volt. Dies würde der Wert von V_0' aus Gleichung (2) sein. Die Lage der Tangente ist natürlich auf diesem Wege nicht sehr genau zu bestimmen, die so aus V_0' berechneten Beweglichkeiten können also keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, sondern sind mehr als Angabe der Grössenordnung aufzufassen. Die Berechnung führt zu dem Wert

$$u = \frac{13{,}5 \quad 0{,}242}{2\pi \, . \, 4 \, . \, 6{,}3} = 0{,}021 \frac{cm}{sec} \text{ für } 1 \frac{Volt}{cm} \text{ bei } 31{,}5 \text{ mm}$$

Die Beweglichkeiten von Gasionen sind nach den bisherigen Messungen dem Gasdruck umgekehrt proportional. Auf Atmosphärendruck bezogen würde sich also ergeben:

[1]) Eine ganz ähnliche Kurve ergab die Beobachtung im Kondensator II. Die Zahl der an der Stirnfläche von I abgeschiedenen Ionen kann also nur klein sein.

$$u = 0{,}021 \frac{31{,}5}{760} = 0{,}00086 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ für } 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

Diese Beweglichkeit ist von der Grössenordnung der für elektrolytische Ionen gefundenen und mehr als 1000 mal kleiner als die der Ionen, die in Gasen durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, Becqueretstrahlen oder ultraviolettem Licht entstehen. Vergleichbar mit diesen Beweglichkeiten sind wiederum nur die der Flammenionen; bei diesen hat Mc. Clelland in grösserer Entfernung von der Flamme die Beweglichkeit 0,04 gefunden.

Will man die Molisierung der Ionen berücksichtigen, so hat man statt αL in Gleichung (1) zu setzen: $\int_0^L \alpha \, dx$

da $\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + k_2 \alpha_0 t} = \frac{\alpha_0}{1 + k_2 a_0 \frac{x}{C}}$ ist, so wird das Integral:

$$\alpha_0 \int_0^L \frac{dx}{1 + k_2 \alpha_0 \frac{x}{C}} = \frac{C}{k_2} \ln \left(1 + k_2 \alpha_0 \frac{L}{C}\right)$$

Setzt man hierin für α_0 den Wert $\frac{I_\infty}{\varepsilon v}$ ein, so geht Gleichung (1) über in:

$$\frac{2 V_0' u \pi \varepsilon C}{\ln {}^{r_1}/_{r_2} \; k_2} \ln \left(1 + \frac{k_2 I_\infty L}{\varepsilon u C}\right) = \varepsilon v \alpha = I_\infty \quad \text{oder}$$

(3) . . . . . . $u^{(2)} = \frac{I_\infty \ln {}^{r_1}/_{r_2} \; {}^{k_2}/_{\varepsilon}}{2 \pi V_0' C \ln \left(1 + \frac{k_2}{\varepsilon} \frac{I_\infty L}{C v}\right)}$

Nach dieser Formel berechnet ergibt sich der Wert

$$u^{(2)} = 0{,}00092 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ für } 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \text{ bei } 760 \text{ mm}$$

In der nachstehenden Tabelle sind einige derartige Beobachtungen zusammengestellt. Die beiden ersten wurden mit einem Apparat gemacht, für den $r_1 = 0{,}80$ $r_2 = 0{,}45$ $L = 9{,}9$ cm war, die beiden folgenden mit einem Apparat, dessen Dimensionen

$r_1 = 0{,}70$ $r_2 = 0{,}55$ $L = 6{,}2$ cm waren. $u^{(1)}$ bedeutet die nach Formel (2), $u^{(2)}$ die nach Formel (3) berechnete Beweglichkeit.

	p	V	C	$u^{(1)}$ bei p	$u^{(1)}$ bei 760	$u^{(2)}$ (p)	$u^{(2)}$ (760)	T
1	32	14	9.9	0.043	0.0018	0.052	0.0022	0.83″
2	113	31	20	0.067	0.010	0.098	0.0145	0.37
3	32	14	23	0.020	0.00086	0.022	0.00092	2.22
4	58	39	66	0.038	0.0029	0.039	0.0030	0.78
5	31	12	20	—	0.00061	—	0.00064	2.50

Die Werte der Beweglichkeiten bei 760 mm Druck variieren fast im Verhältnis 1 : 20; irgend eine Regelmässigkeit ist vor der Hand nicht zu erkennen, indem sich weder eine erkennbare Abhängigkeit vom Druck noch von der Geschwindigkeit zeigt. Eine gewisse Ordnung kommt erst in die Zahlen hinein, wenn man die Zeit berechnet, die der Luftstrom braucht, um von der Stelle des Phosphors an den Ort des Messkondensators zu gelangen. Diese Zeiten, die aus den Dimensionen der Röhren zu berechnen sind, sind unter T eingetragen. Man sieht, dass mit wachsendem T die Beweglichkeiten stark abnehmen. Die Kurve der Beweglichkeiten als Funktion des Alters der Ionen gibt Fig. 9, sie kann nur als erste Annäherung gelten. Ähnliche Verhältnisse fand Mc. Clelland bei Flammengasen; je weiter die Ionen von der Flamme entfernt waren, um so geringer wurden ihre Beweglichkeiten. Mc. Clelland glaubte, diese Verkleinerung der Beweglichkeiten einer Wasserschicht zuschreiben zu müssen, die sich um die Ionen herum anlagern soll. Bei der Phosphorluft ist es wohl einfacher, die Nebelteilchen für die Belastung der Ionen verantwortlich zu machen.

Bei der Ableitung der Formel (1) ist die Diffusion unberücksichtigt geblieben. Da die Formel die Beobachtungen für grössere Werte von V_0 absolut nicht wiedergibt, so soll zunächst versucht werden, ob nicht die Annahme einer vollständigen Diffusion den Beobachtungen sich besser anschmiegt. Wir wollen also annehmen,

dass in einem Querschnitt die Ionenkonzentration konstant ist. Da nach den Beobachtungen von Zeleny[1]) durch die Bewegung von Ionen so starke Luftströmungen entstehen können, dass sie Nebelteilchen und fremde Gase mitreissen, so ist diese Annahme an sich nicht unwahrscheinlicher, als die, dass überhaupt keine Diffusion eintritt. In der Schicht dx herrsche die Ionenkonzentration α, dann ist nach Formel (1) der durch sie hindurchgehende Strom:

$$di = \frac{V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}} 2\pi\, dx\, u\, \varepsilon\, \alpha \qquad dx = C\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Der durch den ganzen Kondensator fliessende Strom ist dann

$$I = \frac{V_0}{\ln {}^{r_1}/_{r_2}} 2\pi u \varepsilon \int_0^L \alpha\, dx = R \int_0^L \alpha\, dx$$

Die Abnahme der Konzentration in der Zeit dt wird bewirkt durch das Verschwinden 1. der den Strom vermittelnden Ionen, 2. der molisierten Ionen. Der Strom di vernichtet in der ganzen Schicht dx $\frac{di}{\varepsilon}$ dt Ionen in der Zeit dt. Also verschwinden aus 1 ccm

$\frac{di \cdot dt}{\varepsilon (r_1^2 - r_2^2) \pi\, dx}$ Ionen.

Infolge der Molisierung verschwinden aus der Volumeinheit $k_2 \alpha^2 dt$ Ionen, also ist die Konzentrationsänderung:

$$-d\alpha = \left(\frac{di}{\varepsilon (r_1^2 - r_2^2) \pi\, dx} + k_2 \alpha^2\right) dt.$$

Setzt man hieraus den Wert von di aus Gleichung (4) ein so erhält man:

$$-d\alpha = \left(\frac{2 u V_0}{(r_1^2 - r_2^2) \ln {}^{r_1}/_{r_2}}\, \alpha + k_2\, \alpha^2\right) dt.$$

Setzt man

$$\frac{2 u V_0}{(r_1^2 - r_2^2) \ln {}^{r_1}/_{r_2}} \cdot \frac{1}{k_2} = N$$

so erhält man:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -(N + \alpha) \alpha\, k_2$$

Die Integration ergibt, wenn α_0 die Konzentration für $t = o$ ist:

1) Camb. Proc. **10**, 14, 1898.

$$\frac{\alpha}{N+\alpha} = \frac{\alpha_0}{N+\alpha_0} e^{-k_2 N t} = \frac{\alpha_0}{N+\alpha_0} e^{-k_2 N \frac{x}{C}}$$

Setzt man den hieraus berechneten Wert von α in die Gleichung: $I = R \int_0^L \alpha \, dx$ ein so erhält man:

$$I = RN \int_0^L \frac{e^{-k_2 \frac{N}{C} x}}{\frac{N}{\alpha_0} + 1 - e^{-k_2 \frac{N}{C} x}} dx$$

$$= \frac{RC}{k_2} \ln \frac{\frac{N}{\alpha_0} + 1 - e^{-k_2 \frac{N}{C} L}}{\frac{N}{\alpha_0}}$$

$$= \frac{2 \pi u \varepsilon C}{\ln {}^{r_1}/_{r_2} \, k_2} V_0 \ln \left[1 + \frac{\alpha_0 (r_1^2 - r_2^2) k_2 \ln {}^{r_1}/_{r_2}}{2 u V_0} \left(1 - e^{-\frac{2 u V_0 L}{C (r_1^2 - r_2^2) \ln {}^{r_1}/_{r_2}}} \right) \right]$$

für $V_0 = \infty$ geht diese Gleichung über in:

$$I\infty = (r_1^2 - r_2^2) \pi \varepsilon \alpha_0 C = \varepsilon \alpha_0 v$$

wenn v wieder das in 1 sec in den Kondensator hineinströmende Gasvolumen bezeichnet.

Setzt man nun noch

$$A = \frac{2u}{(r_1^2 - r_2^2) \ln {}^{r_1}/_{r_2} \, \alpha_0 \, k_2}; \quad B = \frac{L \alpha_0 k_2}{C}$$

so wird:

$$\frac{I}{I\infty} = A V_0 \ln \left(1 + \frac{1 - e^{-\frac{B}{A V_0}}}{A V_0} \right); \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$B = \frac{L k_2 \alpha_0}{C} = \frac{L \, k_2 \, I\infty}{C \varepsilon v}$$

ist eine Funktion von $\frac{k_2}{\varepsilon}$ und lässt sich nach S. 17 direkt berechnen. $A\,V_0$ lässt sich dann aus Gleichung (5) durch ein graphisches Verfahren berechnen. Für den in Tabelle (S. 21) dargestellten Versuch ist

$$B = \frac{L^{k_2/\varepsilon}\, I_\infty}{Cv} = \frac{6{,}2 \quad 1390 \quad 31{,}5 \quad 0{,}133}{23 \quad 13{,}5 \quad 760} = 0{,}154$$

Zeichnet man die Kurve:

$$y = x \ln \left(1 + \frac{1 - e^{-0{,}154\,x}}{x} \right)$$

so kann man aus dieser die den verschiedenen Werten von $\frac{I}{I_\infty} = y$ entsprechenden Werte von $x = A\,V_0$ entnehmen. Diese Werte sind in der Tabelle unter x verzeichnet. Der Quotient $\frac{x}{V_0}$ sollte nun konstant sein; wie die entsprechenden Zahlen zeigen, ist er es aber nicht. Es kann also auch die dieser Berechnung zugrunde liegende Annahme nicht den Tatsachen entsprechen. Immerhin ist der Charakter der durch die letzten Gleichungen gegebenen Kurve, die die Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft darstellen soll, ein solcher wie ihn auch die beobachtete Kurve zeigt. Der Grund der Abweichungen ist wahrscheinlich, dass die Grösse, die hier als Beweglichkeit bezeichnet ist, eigentlich nur eine Art von Mittelwert darstellt. Es sind ja zwei Arten von Ionen mit verschiedenen Beweglichkeiten vorhanden, die leichter beweglichen werden früher abgeschieden als die trägeren; es lagern sich also zwei Kurven von der Art, wie sie durch Gleichung (5) dargestellt werden, übereinander. Der Gang der Grösse $\frac{x}{V_0}$ spricht für diese Anschauung; doch scheint es aussichtslos zu sein, diese Vorgänge rechnerisch weiter verfolgen zu wollen.

Bemerken will ich noch, dass auch eine von H. Mache[1]) entwickelte Formel nicht imstande ist, die Beobachtungen wieder-

[1]) Phys. Z. 4, 717. 1903.

zugeben. Mache führt die Annahme ein, dass die Ionengeschwindigkeiten, die nach J. J. Thomson in einfachem Zusammenhang mit den molekularen Geschwindigkeiten stehen, dem Maxwellschen Verteilungsgesetz folgen. Bezeichnet man mit u die mittlere Beweglichkeit der Ionen, so erhält man nach Mache:

$$I = \alpha \varepsilon v \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{u V_0 L \pi^{3/2}}{\ln r_1/r_2 v}} e^{-x^2} dx$$

für $V_0 = \infty$ wird $\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$; folglich wird, wenn man

$A = \frac{u L \pi^{3/2}}{\ln r_1/r_2 v}$ setzt,

$$\frac{I}{I_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{A V_0} e^{-x^2} dx$$

Diese Formel stellt auch den Charakter der Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft dar, insofern die Stromstärke zunächst linear wächst, dann langsamer als die elektromotorische Kraft, und schliesslich für sehr grosse elektromotorische Kraft konstant wird. Quantitativ aber vermag sie die Beobachtungen nicht darzustellen.

IV. Beziehungen zwischen Oxydation und Ionisierung. Ozonbildung.

Das grösste Interesse bietet natürlich eine Untersuchung des Mechanismus des Ionen bildenden Vorganges. Es ist bekannt, dass alle Vorgänge, die die Oxydation verhindern, auch das Entstehen der Leitfähigkeit verhindern. Befestigt man an einem empfindlichen Elektroskop ein Stückchen Phosphor von geeigneter Grösse, so beobachtet man ein kontinuierliches Zusammenfallen der Elektroskopblättchen; in dem Momente, wo man einen Leuchtgasstrom auf den Phosphor richtet, hört die Bewegung der Blättchen auf. Durch Beobachtungen von Joubert und Cent-

nerszwer ist nachgewiesen worden, dass die Oxydation des Phosphors und die damit verbundene Leuchterscheinung erst einsetzt, wenn der Partialdruck des Sauerstoffes auf einen gewissen niedrigen Wert gesunken ist; dieser kritische Druck erwies sich als abhängig von der Natur des ausser dem Sauerstoff vorhandenen Gases. Fast alle Gase erniedrigten den kritischen Druck, nur Ozon erhöhte ihn. Bringt man ein Stück Phosphor in reinen Sauerstoff bei Atmosphärendruck, so findet keine Oxydation statt, der Phosphor leuchtet nicht; erniedrigt man jetzt den Druck durch ganz langsames Evakuieren, so leuchtet plötzlich bei etwa 680 mm Druck der Phosphor hell auf, ein Zeichen, dass die Oxydation begonnen hat.

Bei dem entsprechenden elektrischen Versuch benützte ich das S. 10 beschriebene Gefäss. Dies wurde zunächst durch einen kräftigen Strom von Sauerstoff von allen fremden Gasen befreit; nachdem das Leuchten des Phosphors aufgehört hat, muss man den Sauerstoffstrom noch einige Zeit weiterströmen lassen, damit auch etwa gebildete Ozonspuren entfernt werden. Das Gefäss wurde dann abgeschlossen und durch eine sehr enge Kapillare hindurch langsam evakuiert. An der äusseren Elektrode lag ein Potential von 1200 Volt, die innere war mit dem Elektrometer verbunden; wurde die Erdleitung dieser Elektrode aufgehoben, so blieb die Elektrometernadel ruhig stehen; bei Druckverminderung war erst ein Elektrizitätsübergang zu bemerken, wenn der Druck auf 690—670 mm gesunken war; dann erfolgte ein plötzlicher grosser Ausschlag, der einer Stromstärke entsprach die 1000 mal grösser war, als die, die bei höheren Drucken noch hätte beobachtet werden können. Der Druck, bei dem diese Erscheinung eintrat, war nicht genau konstant; immer aber trat die Erscheinung plötzlich ein, ohne dass selbst unmittelbar vor dem kritischen Punkt ein Strom hätte beobachtet werden können. Der Wert des kritischen Druckes stimmt völlig mit den Beobachtungen von Joubert[1]) und Centnerszwer[2]) überein.

Es liegt nun zunächst nahe, nach einer Abhängigkeit zwischen

---

1) Thèse, Paris 1874.

2) Z. phys. Chem. **26**, 1, 1898.

der oxydierten Phosphormenge und der gebildeten Anzahl von Ionen zu suchen. Zu diesem Zwecke wurde das Gefäss Fig. 2 benutzt. Wurde dieses bis zu einem gewissen Druck p evakuiert und dann abgeschlossen, so sank der Druck allmählich bis zu einem Werte, der der vollständigen Entfernung des Sauerstoffes aus dem Gase entsprach. Gleichzeitig nahm die Stromstärke ab; war der Druck konstant geworden, so war ein Strom nicht mehr messbar. Während des Oxydationsvorganges wurde in regelmässigen Intervallen die Stromstärke mit dem Elektrometer gemessen. Zur Messung des Druckes war eine empfindliches Differentialmanometer, das mit Schwefelsäure gefüllt war, an das Gefäss, in dem die Oxydation stattfand, angeschlossen. Aus den Angaben dieses Manometers und dem Volumen des Gefässes liess sich die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge berechnen.

Folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Beobachtung. Die Versuchstemperatur war 10—11^0, der Druck im Beobachtungsgefäss 35—27 mm Hg.; e ist die mit Hilfe des Elektrometers gemessene Stromstärke (Skalenteile pro min.), t die Zeit in min., gerechnet vom Einlassen des Sauerstoffes an, π der Partialdruck des Sauerstoffes, aus den Angaben des Differentialmanometers berechnet. Parallel zum Elektrometer lag ein Kondensator von etwa 0.1 M. F. Kapazität. Die an die äussere Elektrode des Beobachtungsgefässes gelegte Spannung von 560 Volt genügte um alle Ionen abzuscheiden.

t	1½	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14
e		576		476		411		354		282	233		104
π	8.23		7.30		6.21		5.40		4.45			2.97	

t	15	16	17	18	19	20	21	22	22½	23	24	25 sec.
e		162		127		86		43		22	1.6	0 Sk. t.
π	2.43		1.89		1.21		0.74		0.34			0 mm Hg

Die Fig. 8 gibt diese Resultate in Form einer Kurve. Aus der Druckabnahme und dem Volumen des Gefässes ergab sich die

verbrauchte Sauerstoffmenge zu m = 1.92 ccm. Graphische Integration der Kurve der Stromstärke ergab als gesamte während der Oxydation abscheidbare Elektrizitätsmenge

$$E = 11000 \text{ e. st. Einh.}$$

Die Elektrizitätsmenge, die entsteht, wenn 1 ccm Sauerstoff zur Oxydation von Phosphor verbraucht wird, ist demnach

$$\frac{E}{m} = 4300.$$

Ich habe nun eine Reihe von Versuchen gemacht, um festzustellen, in welchen Grenzen dieser Wert variiert. Bei den Versuchen wurden variiert: 1. die Dimensionen des benutzten Phosphorstückes, 2. die Temperatur, 3. der Druck des aus gewissen Gründen dem Sauerstoff beigemischten Stickstoffes, 4. die Sauerstoffmenge, 5. die zum Ablauf der Reaktion nötige Zeit. Ausserdem wurden die ersten fünf Versuche in einem anderen Gefäss ausgeführt.

Die Versuche sind in Tabelle auf S. 29 zusammengestellt: Es bedeutet p den mittleren Gesamtdruck während der Oxydation, m die verbrauchte Sauerstoffmenge in ccm, ϑ die Temperatur, T die Zeit, die bis zum Verschwinden des Sauerstoffes gebraucht wurde, E die gesamte während dieser Zeit am Elektrometer abgeschiedene Elektrizitätsmenge, die letzte Kolumne gibt an, ob „Luft“ oder Sauerstoff zur Einleitung der Reaktion in das Gefäss eingeführt wurde.

Dabei will ich noch bemerken, dass die Zeit T sehr genau bestimmt werden konnte, da weder der Partialdruck des Sauerstoffes, noch die Stromstärke sich dem Werte 0 asymptotisch näherten, sondern zum Schluss eher schneller als langsamer abnahmen. So war z. B. in dem Fall der Fig. 8 zur Zeit t = 25 auch mit der 1000-fachen Elektrometerempfindlichkeit ein Strom nicht mehr nachzuweisen.

Die Werte von $\frac{E}{m}$ sind von gleicher Grössenordnung. Die Abweichungen sind allerdings entschieden viel zu gross, als dass sie durch Beobachtungsfehler allein erklärbar wären. Immerhin ist es aber bemerkenswert, dass die in einer bestimmten Sauerstoffmenge bei der Oxydation gebildete Zahl von Ionen nicht

	p mm	m ccm	E e. st. E.	$\frac{E}{m} \times 10^{-3}$	ϑ	T (Min.)	
1	67	1.58	4700	3.0	—	160	
2	97	1.45	7300	5.0	—	187	Luft
3	62	2.80	13000	4.7	—	244	
4	20	2.00	8500	4.2	—	65	
5	40	14	69000	5.0	—	134	
6	24	3.3	9800	3.0	18°	244	
7	9	0.25 ?	1550	6.2	18°	22	
10	15	1.2	3740	3.1	0°	27′	O_2
11	13	1.27	4400	3.5	0°	42′	
12	11	1.2	4700	3.9	10°	9′	
13	32	2.6	11000	4.3	11°	25′	
14	19	7.5	33000	4.4	20°	1440′	Luft
15	?	1.13	5300	4.7	20°	25′	O_2
16	19	4.6	50000	11	20°	95′	O_2+O_3
17	30	1.28	7200	5.6	0°	39′	Luft
18	42	1.25	9300	7.4	0°	87′	Luft

wesentlich davon abhängig ist, ob die Oxydation in einigen Minuten verläuft (Versuch 12) oder erst nach 24 Stunden ihr Ende erreicht (Versuch 14), ob die gesamte oxydierte Menge sich im Verhältnis 0.25 : 14 ändert (Versuche 7 u. 5) oder ob der Gesamtdruck im Reaktionsraume etwa 10 mm (7, 9, 12) oder 100 mm (2), ob die Temperatur 0° oder etwa 20° beträgt.

Der Mittelwert des Verhältnisses $\frac{E}{m}$ ist

$$\frac{E}{m} = 5000$$

E ist gleich dem Produkt aus Anzahl der Ionen und Ionenladung: $E = n\varepsilon$,

m ist gleich der Anzahl der verbrauchten Sauerstoffmoleküle, dividiert durch die Loschmidtsche Zahl: $m = \frac{n^1}{N}$ wir erhalten demnach

$$\frac{n}{n^1} = \frac{E}{m} \frac{1}{\varepsilon N}$$

setzen wir $\varepsilon = 3.2 \times 10^{-10}$ e. st.-E.[1]), $N = 5.4 \times 10^{19}$, so wird

$$\frac{n}{n^1} = 3 \times 10^{-7}$$

diese Zahl gibt den Bruchteil von Sauerstoffmolekülen an, die während der Oxydation dissoziiert werden.

Zu bemerken ist noch, dass diese Beziehung nur gilt, wenn ein abgeschlossenes Sauerstoffquantum vollständig zur Oxydation verbraucht wird. Während der Reaktion selbst ist die Anzahl der in der Zeiteinheit gebildeten Ionen nicht der in der Zeiteinheit verbrauchten Sauerstoffmenge proportional. Man kann das am besten beobachten, wenn die Reaktion langsam verläuft. Bei Versuch 7 wurde die El.-M. bestimmt, die beim Verbrauch von je $^1/_4$ des gesamten vorhandenen Sauerstoffes abgeschieden werden konnte. In der folgenden Tabelle sind die Zeiten seit Beginn der Reaktion, der zu dieser Zeit herrschende Partialdruck des Sauerstoffes und die zwischen je zweien der angegebenen Zeitpunkte abgeschiedene Elektrizitätsmenge angegeben.

t =	0		39′		103′		170′		244′	
π =	1		$^3/_4$		$^1/_2$		$^1/_4$		0	
e =		3800		2900		2500		1300		e. st. E.

Diese Tatsache, durch die sich wohl auch die Abweichungen der Werte $\frac{E}{m}$ voneinander erklären, lässt darauf schliessen, dass nicht der Oxydationsvorgang an sich die ionenbildende Reaktion ist, sondern dass die Ionisierung durch einen anderen, mit der Oxydation verbundenen Vorgang bewirkt wird. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang mit der Ozonbildung. Bei allen Reaktionen, bei denen Ozon entsteht, bemerkt man ja eine hohe Leitfähigkeit im ozonierten Gas; ich erinnere nur an die Ozonbildung in den Ozonisatoren, in ultraviolettem Licht, bei der Elektrolyse mit grossen Stromdichten, an der aktiven Elektrode des Wehneltunterbrechers.

[1]) Nach den neuesten Messungen von J. J. Thomson und Wilson.

Ich habe noch einige Versuche gemacht, um gleichzeitig die Anzahl der gebildeten Ionen und die gebildete Ozonmenge zu bestimmen. Zu diesem Zwecke liess ich den ionisierten und ozonisierten Luftstrom zuerst durch einen Röhrenkondensator strömen, in dem durch ein starkes elektrisches Feld alle Ionen abgeschieden schieden wurden, und dann durch mehrere mit Jodkaliumlösung gefüllte Absorptionsgefässe perlen, zur Absorption des Ozons; der Luftstrom kam auf dem Wege vom Phosphor bis zu den Absorptionsgefässen nur mit Glas und dem Metall des Kondensators in Berührung. Schlauchverbindungen waren vermieden. Die während einiger Stunden gebildete Ozonmenge wurde durch Titration mittelst $^{1}/_{100}$ n Thiosulfatlösung bestimmt. Die Resultate waren:

bei etwa 100 mm Druck wurden in etwa 3 Std. gebildet 0,24 ccm Ozon und 2900 e. St. Einh. abgeschieden,

bei Atmosphärendruck in 75 min, 0,11 ccm Ozon und 2300 e. St. Einh.

Für das Verhältnis der gebildeten Ionen zu den gebildeten Ozonmolekülen ergibt sich hieraus die Zahl:

$$\frac{n_0}{n^1} = 7 \cdot 10^{-7} \quad \text{bezw.} \quad 12 \times 10^{-7}$$

auf den in Ozon verwandelten Sauerstoff bezogen würden diese Werte sich auf $4{,}7 \times 10^{-7}$ bezw. 8×10^{-17} erniedrigen.

Unter der Voraussetzung, dass auch in diesem Falle das Verhältnis der Anzahl der gebildeten Ionen zu der verbrauchten Sauerstoffmolekülzahl dasselbe ist, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, ergibt sich hieraus, dass die bei der Phosphoroxydation gebildete Ozonmenge von der Grössenordnung der verbrauchten Sauerstoffmenge ist; ein Resultat, das für verschiedene Oxydationsvorgänge schon von van t'Hoff exakter bestimmt worden ist.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

1. Es wurde festgestellt, dass die bei der Phosphoroxydation entstehende Leitfähigkeit des Gases durch die Existenz von Ionen

bedingt ist. Als Beweis hierfür ist besonders die Art der Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft anzusehen. Wie bei allen anderen leitenden Gasen, wächst die Stromstärke zunächst, dem Ohmschen Gesetz entsprechend, proportional der elektromotorischen Kraft an, bei höheren elektromotorischen Kräften wächst die Stromstärke langsamer und wird schliesslich von der elektromotorischen Kraft unabhängig.

2. Die in Phosphorluft vorhandenen Ionen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Gasionen durch ihre viel kleinere Beweglichkeit.

3. Die Beweglichkeit nimmt ab mit zunehmendem Alter der Ionen. Die beobachteten Werte nehmen ab von

$$0.015 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ bis zu } 0.0006 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ für } \frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$$

4. Die Molisierungsgeschwindigkeit ist zwar kleiner als die von normalen Gasionen, doch ist sie von derselben Grössenordnung. Ihr Wert ergab sich zu $\frac{k_2}{\varepsilon} = 1390$.

5. Die Resultate 2—4 zeigen, dass die Ionen der Phosphorluft sich ähnlich verhalten, wie die Ionen von Flammengasen. Wie man die Eigenschaften dieser dadurch erklärt hat, dass sie auf ihrer Oberfläche allmählich eine Wasserschicht kondensieren, so kann man für jene annehmen, dass sie allmählich durch Anlagerung von Nebelteilchen beschwert werden.

6. Die Anzahl der bei der Oxydation des Phosphors gebildeten Ionen ist in erster Annäherung der Anzahl der zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffmoleküle proportional.

7. Über den Mechanismus der Reaktion lassen sich zur Zeit nur Vermutungen äussern; wahrscheinlich ist die Bildung von Ionen irgendwie mit der Ozonbildung verknüpft.

Fig. 5.

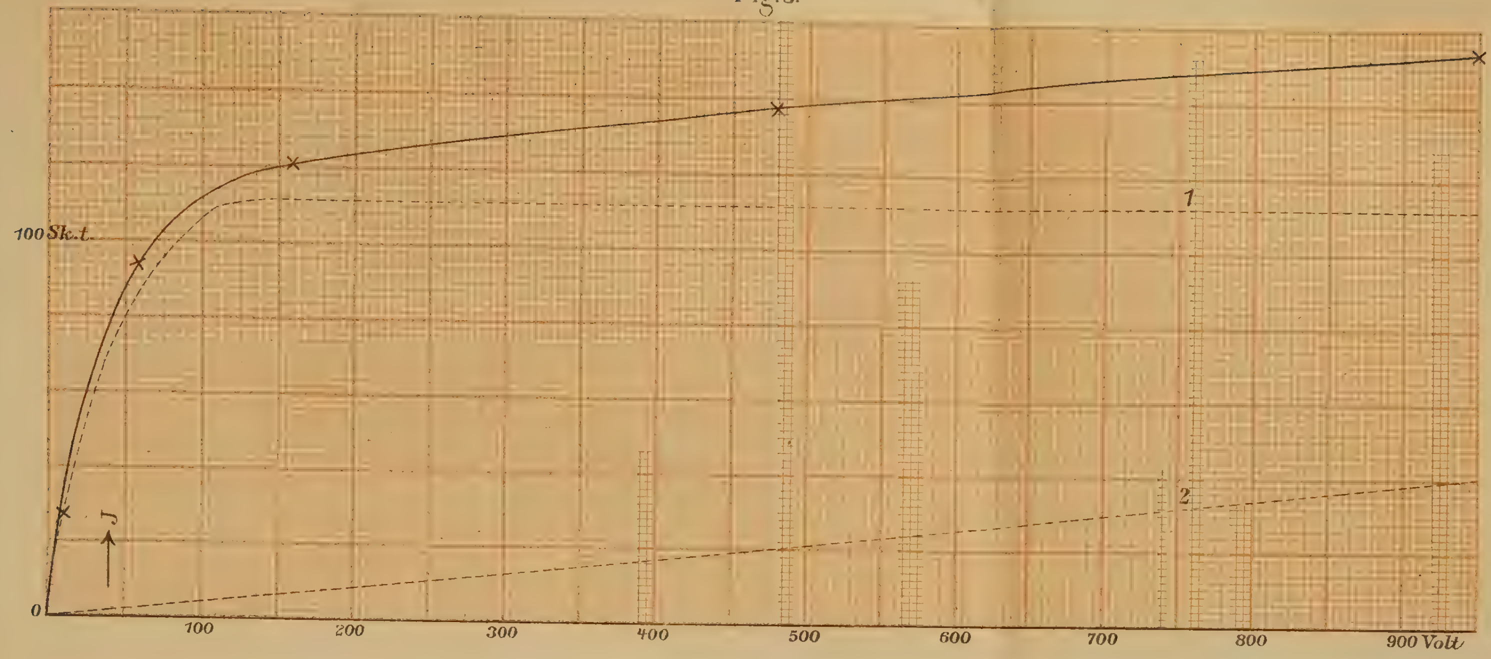

100 Sk.t.
0
J
1
2
100
200
300
400
500
600
700
800
900 Volt

Fig. 6.

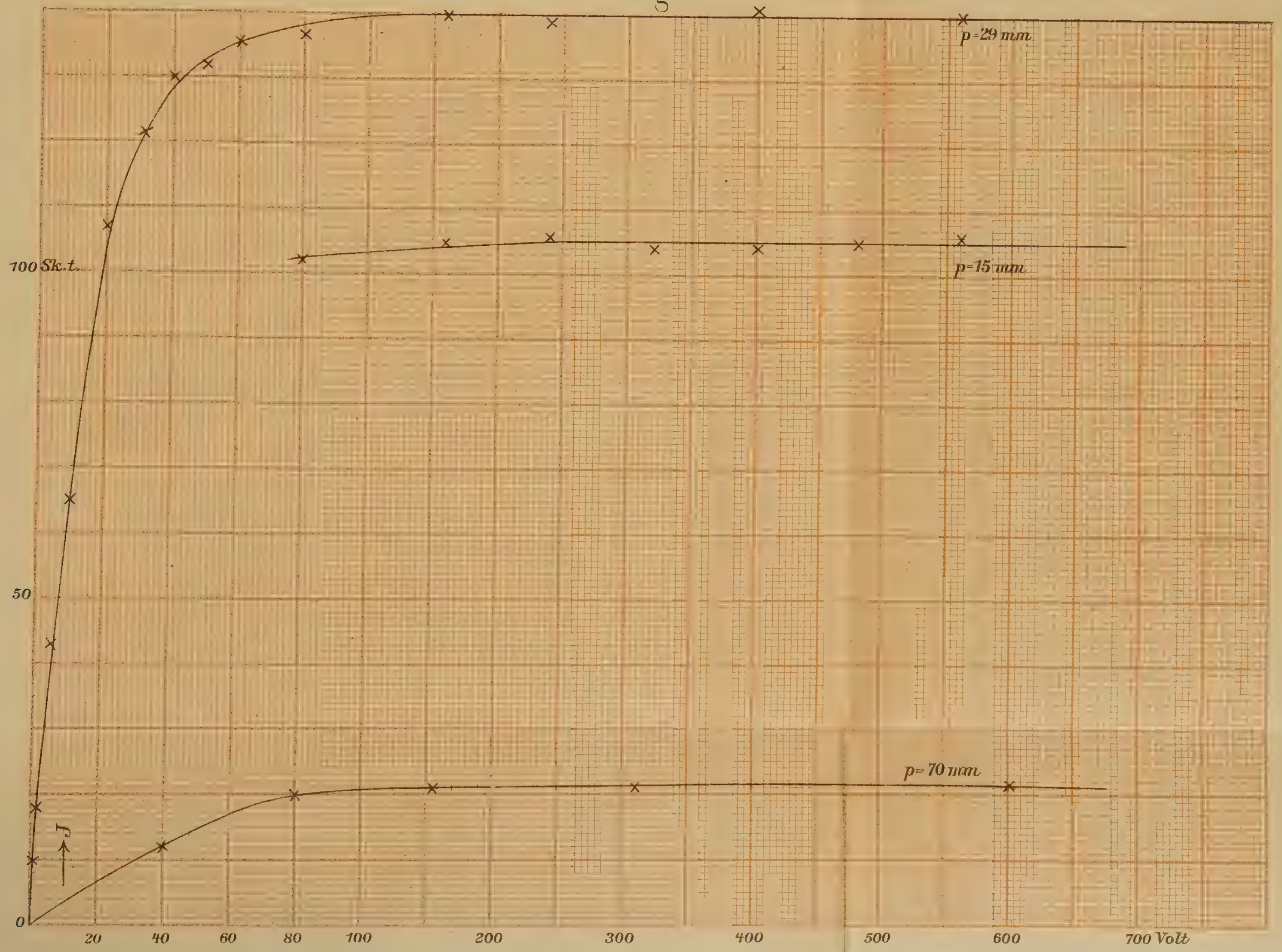

p=29 mm
100 Sk.t.
p=15 mm
50
p=70 mm
0
J
20
40
60
80
100
200
300
400
500
600
700 Volt

Fig. 7.

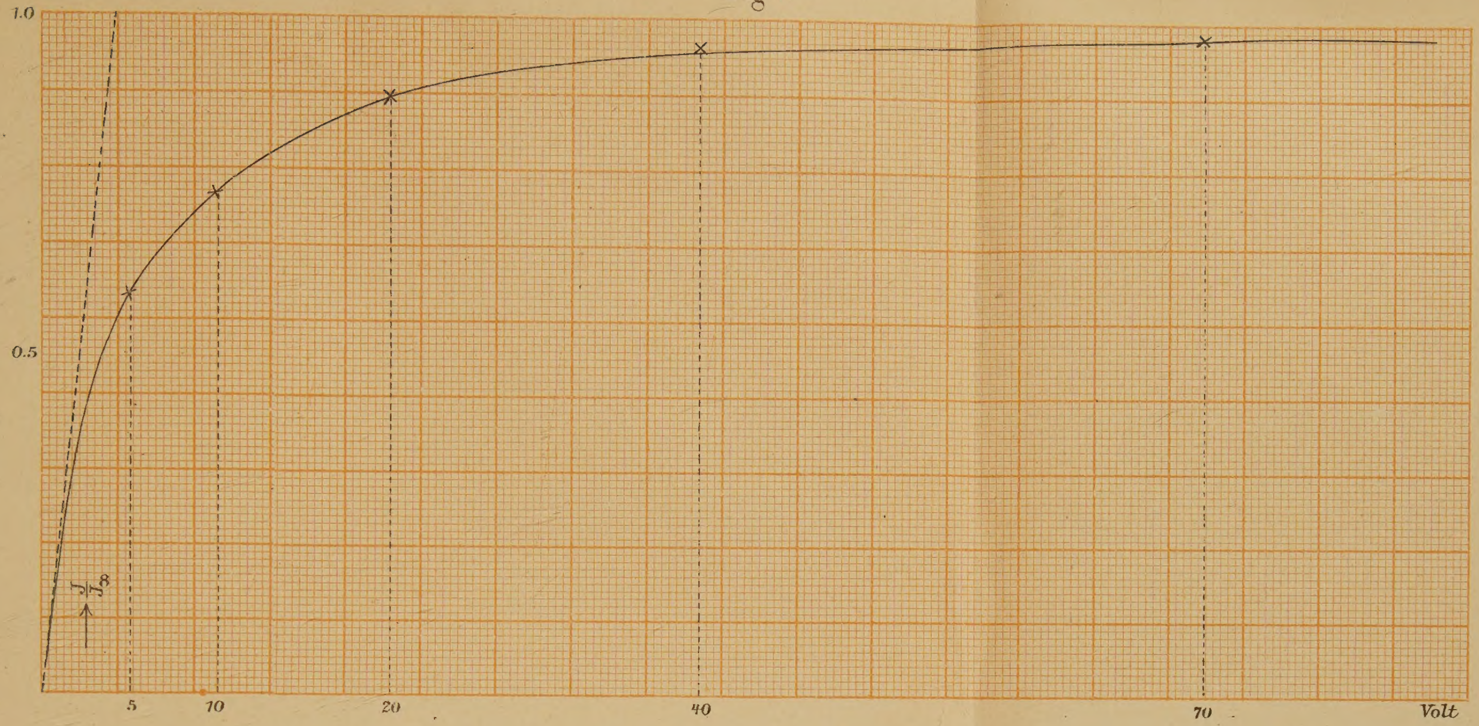

1.0
0.5
J / J∞
5
10
20
40
70
Volt

Fig. 9.

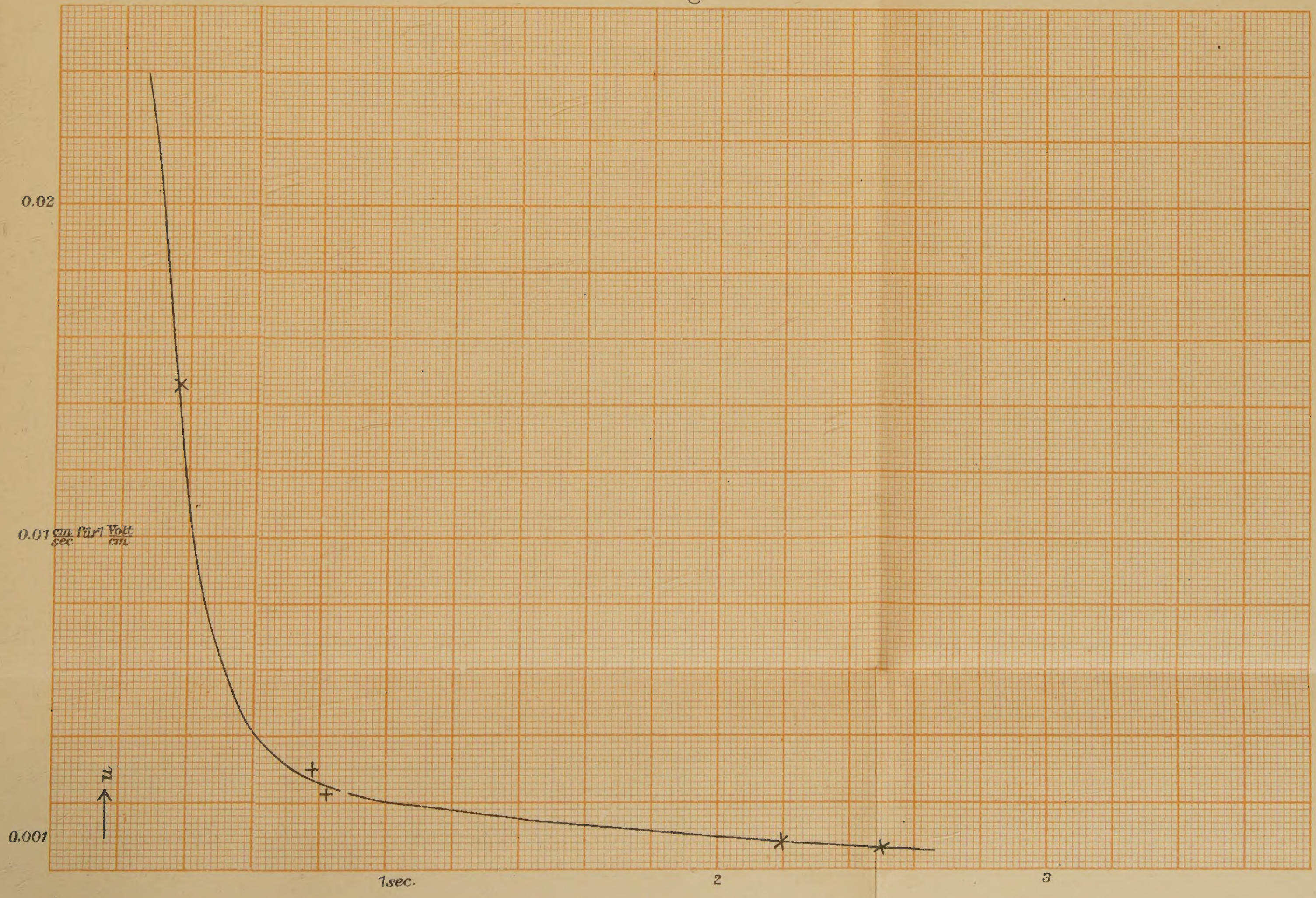
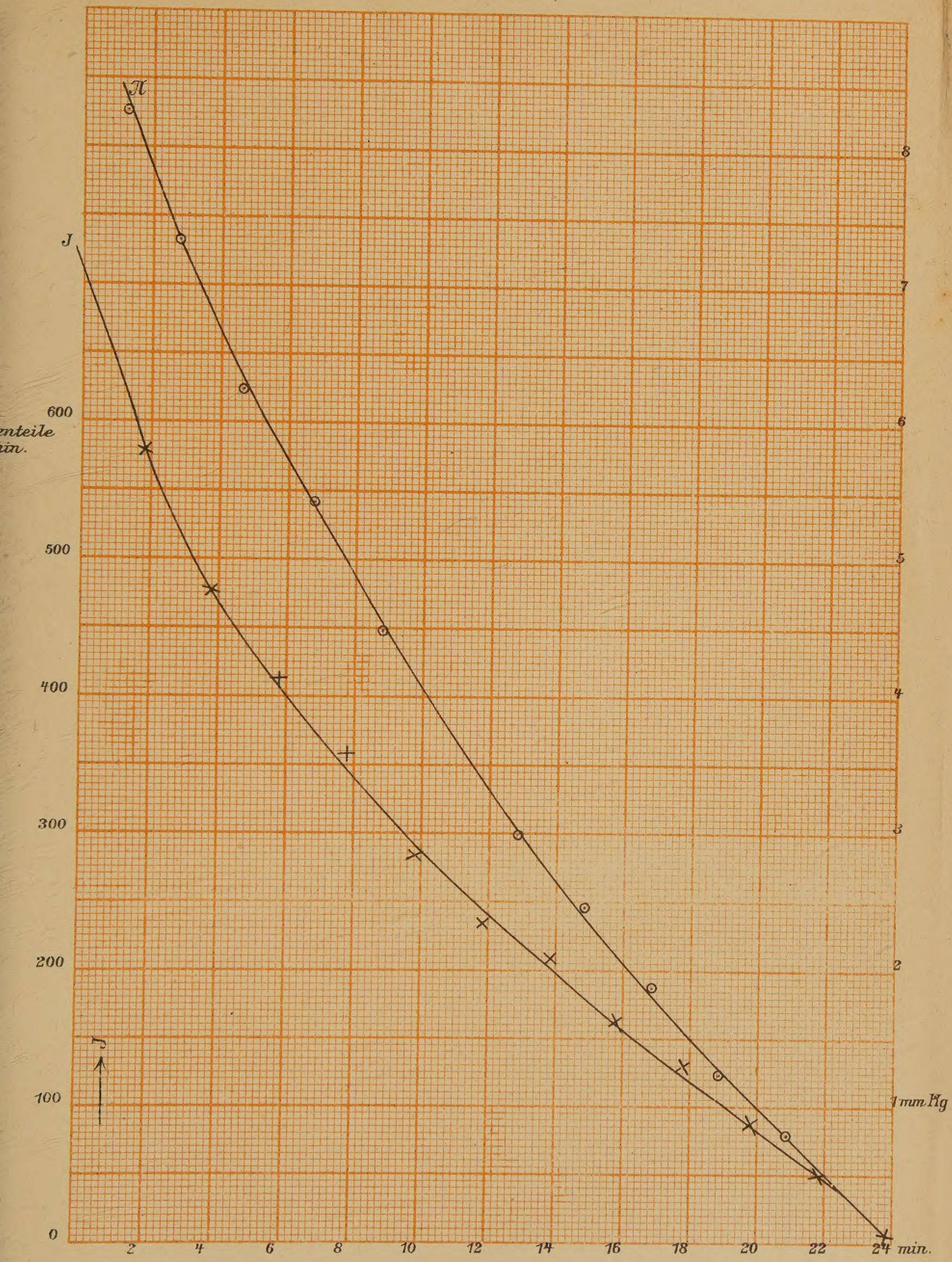

0.02
0.01 cm/sec für 1 Volt/cm
0.001
u
1sec.
2
3

Fig. 8.



Π
J
600
500
400
300
200
100
0
enteile
min.
8
7
6
5
4
3
2
1 mm Hg
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 min.